

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-025127

(43)Date of publication of application : 27.01.1998

(51)Int.Cl.

C03B 37/027

G02B 6/00

(21)Application number : 08-175164

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP
<NTT>

(22)Date of filing : 04.07.1996

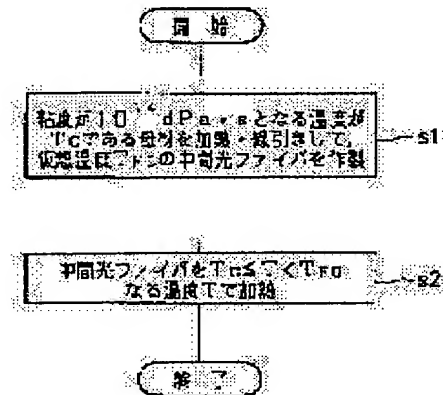
(72)Inventor : TODOROKI SHINICHI
SAKAGUCHI SHIGEKI

(54) PRODUCTION OF OPTICAL FIBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing an optical fiber, capable of realizing the additional loss reduction of the optical fiber.

SOLUTION: This method for producing an optical fiber comprises (s1) heating and drawing an optical fiber base material comprising an amorphous solid material having a TC as a temperature giving a viscosity of 1014dPa.s and subsequently (s2) heating the produced intermediate optical fiber having a virtual temperature TF0 at a temperature T satisfying the inequality: $TC \leq T < TF0$ to lower the virtual temperature of the optical fiber. Thereby, the Rayleigh scattering (light scattering in the visible light region) strength of the optical fiber due to the fluctuation of the density can be reduced to lower the loss of light.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P) (12)公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号

特開平10-25127
 (43)公開日 平成10年 (1998) 1月27日

(51)Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 B 37/027			C 0 3 B 37/027	Z
G 0 2 B 6/00	3 5 6		G 0 2 B 6/00 3 5 6	A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

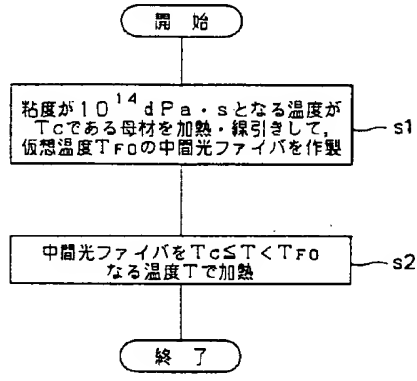
(21)出願番号	特願平8-175164	(71)出願人	000004226 日本電信電話株式会社 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号
(22)出願日	平成8年 (1996) 7月4日	(72)発明者	轟 眞市 東京都新宿区西新宿3丁目19番2号 日本電信電話株式会社内
		(72)発明者	坂口 茂樹 東京都新宿区西新宿3丁目19番2号 日本電信電話株式会社内
		(74)代理人	弁理士 吉田 精孝

(54)【発明の名称】 光ファイバの作製法

(57)【要約】

【課題】 光ファイバのさらなる低損失化を実現し得る光ファイバの作製法を提供すること。

【解決手段】 粘度が 10^{14} dPa・sとなる温度がTである非晶質固体からなる光ファイバ母材を加熱して線引きし、仮想温度 T_{f0} の中間光ファイバを作製し (s1)、該中間光ファイバを $T_c \leq T < T_{f0}$ なる温度Tで加熱する (s2) ことにより、光ファイバの仮想温度を低下させ、これによって密度揺らぎによるRayleigh散乱強度を小さくし、低損失化する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 粘度が 10^{14} dPa・sとなる温度が T である非晶質固体からなる光ファイバ母材を加熱して線引きし、仮想温度 T_f の中間光ファイバを作製するファイバ作製工程と、
前記中間光ファイバを $T_c \leq T < T_f$ なる温度 T で加熱する熱処理工程とを備えたことを特徴とする光ファイバの作製法。

【請求項2】 温度 T_1 で短時間加熱し、その後、温度 T_2 ($T_c \leq T_2 < T_1 < T_f$)で加熱する熱処理工程を備えたことを特徴とする請求項1記載の光ファイバの作製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低損失な光ファイバの作製法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在、光通信用伝送媒体として石英ガラス製光ファイバが広く実用に供されている。光ファイバの損失限界は、材料固有の吸収や散乱による内因的要因と、不純物吸収や導波路形状の不完全性に起因する散乱のような外因的要因とによって規定される。

【0003】従来、光ファイバの低損失化に拘る技術的課題として、外因的要因の徹底的な排除が検討されてき

$$\alpha_{\text{ext}} = (8\pi^3 / 3\lambda^4) n^8 p^2 K_f (T_f) T_f \quad \dots\dots(1)$$

で記述される (D.A.Pinnow et. al., Appl. Phys. Lett., Vol. 22, p. 527 参照)。

【0006】ガラスは過冷却液体が結晶化せずに固化したものであり、高温の液体構造が凍結された固体とみなすことができる。仮想温度はその凍結された高温の液体状態に対応する温度と定義される。そのため、仮想温度は組成によって一意的に決まるものではなく、材料が経てきた熱履歴によって決まる。よって、構造緩和もしくは原子の再配列が起こり得る温度での熱処理によって仮想温度を変化させることも可能である。前記(1)式によれば、散乱損失を減少させるためには T_f を小さくすることが有効と分かる。

【0007】ここで、 T_f を決める方法について述べておく。 T_f はガラス転移領域 (T_g 領域) の中に現れる。ガラス転移領域とは、図1に示すようにガラスのいくつかの物性 (例えば、熱膨張係数、比熱容量、密度等) の温度依存性に屈曲点が現れる領域のことであり (作花 著、ガラス非晶質の科学、内田老鶴圃発行、p. 47 参照)、ほぼガラスの粘度が 10^{13} dPa・sとなる温度 (T_f : 徐冷点) 付近であるとされている。

$$\nu_2 = 2228.64 + (43809.21 / T_f) \quad \dots\dots(2)$$

と表される。

【0011】前記式により、 T_f は $\pm 1.5^\circ\text{C}$ の精度で見積もれるとしている。また、Mikkelsen らは石英ガラスのラマンスペクトル中の 606 cm^{-1} のピークの相対強

た。現在、作製技術として気相合成法が用いられており、これにより金属不純物濃度や水酸基濃度を極限まで小さくすることが可能となっている。その結果、最も伝送損失が小さい石英系光ファイバの場合、その損失値は 0.2 dB/km を切り、ほぼ理論的限界に達していると認識されている。フッ化物ガラスファイバの場合も不純物濃度の低減に加え、散乱原因となる微結晶析出が抑えられるような細心の注意が払われている。

【0004】一方、光ファイバの損失限界を規定する内因的要因の主なもの、赤外光領域の分子振動による吸収と、可視光領域の光散乱 (Rayleigh散乱) である。これらは開発の初期段階において材料組成を決める際に検討される以外、考慮されることはなく、特に赤外吸収は構成する分子構造に固有なものであるため、材料組成を大きく変化させない限り、ほとんど変化せず、検討の余地がない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】これに対し、ガラス固有のRayleigh散乱強度は、主に密度揺らぎによって生じ、以下に述べるように製造過程に関連する熱履歴の影響を受ける。密度揺らぎによるRayleigh散乱の損失値 α_{ext} は、 n を屈折率、 p を弾性光学定数、 K_f (T_f) を静的等温圧縮率、 T_f を仮想温度とすると、

【0008】前記屈曲点が現れる温度は熱履歴によって変化する。これは屈曲点を境に高温域側では過冷却液体として振る舞い、低温域側では固体として振る舞うためである。つまり、この屈曲点において、液体構造が凍結されたときとみなすことができ、この意味で前記の仮想温度と対応する。よって、 T_f を決めるためには、先に列挙したような物性の温度依存性を測定し、屈曲点の現れる温度を求めれば良いが、現在まで、ファイバ化されたガラスの T_f を決定した例はない。

【0009】また、石英ガラスの場合、 T_f 付近の物性の温度依存性の変化が極めて小さく、 T_f の決定は極めて困難である。そのため、実用上は前述した徐冷点 T_f が目安とされている。

【0010】しかし、最近、Agarwal らは石英ガラスの仮想温度を赤外吸収スペクトルのピーク位置から見積もる方法を提案している (A. Agarwal et. al., J. Non-cryst. Solids, 185, 1995, p. 191 参照)。それによると、厚さ 1.4 mm の石英ガラスの赤外吸収スペクトルに現れる、 2260 cm^{-1} 付近のピーク位置を ν_2 とすると、 T_f との関係は、

度と T_f とが相関していることを指摘している (J.C. Mikkelsen Jr. and F.L. Galeener, J. Non-Cryst. Solids, 37, 1980, p. 71~84 参照) ので、このピークを測定することによっても T_f の決定は可能であ

る。

【0012】即ち、図2に示すように、 440 cm^{-1} 付近
 $\log_{10} A = - (1.778 \times 10^{-3} / T_f) - 0.5108$ ……(3)

の関係があることが分かる。

【0013】これらのような分光学的方法を用いると、石英ガラスの T_f をファイバ形状であっても容易に決定できることが予想される。

【0014】 T_f を熱処理によって変化させる例も報告されている。例えば、Ritland は 600°C から急冷したホウケイ酸ガラスを、 520°C で100時間加熱したところ、密度が $2.51 \times 10^3\text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ から $2.52 \times 10^3\text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ に変化したことを報告している（作花 著、ガラス非晶質の科学、内田老鶴園発行、p. 46 参照）。これは仮想温度の低下（ 600°C から 520°C ）によるものと説明されている（但し、仮想温度を変化させることができる温度には下限が存在すると予測される。）。

【0015】一般に、温度の低下とともに粘度が大きくなり、構造緩和速度は小さくなるので、 T_f の変化にかかる時間が長くなる。粘度の温度依存性が異なる様々な組成のガラスに対して議論しようとする場合、この下限は温度よりもむしろ粘性係数で規定する方が良い。しかし、この下限について定量的な議論を行った例はない。以上バルクのガラスにおいて示された例であり、ファイバ形状のガラスについて T_f を変化させた例は報告さ
 $\log \eta = A + B / (T - T_0)$

を用いている（作花 著、ガラスハンドブック、朝倉書店、p. 638 参照）。

【0019】線引き前のプリフォームは T_f 程度の仮想温度を有している。線引きのためにそのプリフォームは
 $10^6 \sim 10^7\text{ dPa} \cdot \text{s}$ 程度の粘度になる $T_{f,0}$ まで加熱されるので、その温度から急冷された光ファイバの仮想温度は $T_{f,0}$ に近い値、少なくとも T_f より高い値をとる。

【0020】この仮想温度の上昇は、バルクからファイバ形状に熱加工する場合に本質的に避けられない現象である。そして、式(1)より、密度揺らぎによる光ファイバのRayleigh散乱強度は、バルクのガラスのそれよりも大きいことが推定される。このことは光ファイバの仮想温度を低下させることができれば、低損失化が期待されることを意味する。しかしながら、従来、光ファイバの仮想温度を制御しようとする作製技術の検討は全くなされてい

【0021】本発明の目的は、光ファイバの損失限界を規定する内因的要因であるRayleigh散乱（可視光領域の光散乱）を小さくすることにより、光ファイバのさらなる低損失化を実現し得る光ファイバの作製法を提供することにある。

【0022】

【課題を解決するための手段】図4は本発明の光ファイ

近のメインピークに対する、 606 cm^{-1} ピーク強度をAとすると、前記文献中のデータから、
 $\log_{10} A = - (1.778 \times 10^{-3} / T_f) - 0.5108$ ……(3)
 れていない。

【0016】 T_f とRayleigh散乱強度との関係は、バルクの石英ガラスにおいて明らかにされている。製造法や不純物濃度の異なる石英ガラスでは T_f も異なることが知られている（葛生 著、石英ガラスの世界、工業調査会、p. 135 参照）。

10 【0017】また、坂口らは T_f の異なる石英ガラスのRayleigh散乱が主に T_f の低下に比例して下がることを示した（坂口 他著、第43回応用物理学関係連合講演会予稿集、No. 3、1996、p. 1062 参照）。また、辻川らは、VAD法による石英ガラスプリフォームを再加熱して徐冷すると、Rayleigh散乱強度が低下することを示した（辻川 他著、1995年電子情報通信学会総合大会C-316 参照）。ここでの徐冷の効果は T_f の低下をもたらし、散乱強度が低下していると考えられる。

20 【0018】ところが、光ファイバの製造時において、光ファイバは加熱炉から高速に引き出されて急冷されるので、 T_f は加熱炉の温度に近くなると考えられる。粘度の温度依存性の概略を示す図3に従ってさらに詳しく説明する。この図の曲線は、粘度の温度依存性を記述する経験式である、Fulcher の式
 $\log \eta = A + B / (T - T_0)$ ……(4)

バの作製法の概要を示すものである。

30 【0023】まず、通常、行われている母材の線引きにより中間光ファイバを作製する（s1）。この中間光ファイバを構成するガラスの粘度が $10^{14}\text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度を T_c とおく。仮想温度が $T_{f,0}$ である中間光ファイバを $T_c \leq T < T_{f,0}$ なる温度 T で加熱処理し（s2）、その仮想温度 T_f を $T_c \leq T_f < T_{f,0}$ なる値に変化させる。

40 【0024】この際、熱処理温度が T_c より低いと構造緩和が起こらず、仮想温度を変化させることができない。また、熱処理温度が $T_{f,0}$ 以上であると、仮想温度が $T_{f,0}$ 以上となってしまう。ここで、対象とする光ファイバ材料が石英系ガラスの場合、仮想温度は前記式(2)に従って決めても良い。

【0025】また、 T_c は、繊維伸長法等により決定できる。繊維伸長法とは、荷重をかけた光ファイバを電気炉内に設置し、設定温度での試料の伸び量を計測して粘度を求める方法である（森谷太郎 他著、ガラス工学ハンドブック、朝倉書店、p. 63 参照）。

50 【0026】前述した作製法により、熱処理後の光ファイバの仮想温度は熱処理前に比べて低下する。すると、式(1)に従ってRayleigh散乱強度は小さくなり、損失の小さい光ファイバを得ることができる。構造緩和速度は温度が低いほど遅いので、熱処理時間を長く取れば取る

ほど、 $(T_f - T)$ の値は小さくなり、より低い仮想温度に設定できる。また、コークラッド間に残留応力が存在すると、損失が大きくなることが知られている(F. Hanawa 他、電子情報通信学会論文誌、J72-C-1、1989、p. 167参照)が、この熱処理により、前記残留応力が解消されるので、損失が小さくなる。

【0027】なお、前述した熱処理は、線引きの際等に用いるドラムに中間光ファイバを巻き付け、該ドラムごと加熱炉内に入れることにより行うことができるが、この場合はドラムの熱膨張により光ファイバが延伸されないよう、ドラム形状に工夫を凝らす必要がある。また、図5に示すような熱膨張率の低い素材からなるベース1上に複数の支柱2を列状に配設した治具3を用意し、中間光ファイバ4を各列の支柱2に対して交互にかつその回りを一回りしないように掛ければ、治具等の熱膨張に

処理温度 (℃)	処理時間 (h)	散乱強度 (相対値)	赤外吸収ピーク 位置(cm^{-1})	式(2)から求めた 仮想温度(℃)
850	100	1.00	2256.5	1299
950	70	0.93	2261.3	1068
1050	48	0.85	2262.2	1032
熱処理前	0	1.0	2256.7	1288

Rayleigh散乱を計測したところ、850℃で処理したものを除き、熱処理前に比べて散乱の減少が観測された。ガラスの仮想温度を見積もるために、厚さ1.5mmのサンプルを用意し、赤外吸収スペクトルを測定した。2260 cm^{-1} 付近に現れるピークの位置は、850℃で処理したものを除き、高エネルギー側にシフトした。式(2)に従って算出した T_f を表1に併せて示した。

【0031】950℃での熱処理後の仮想温度が950℃まで低下していないのは、構造緩和に時間がかかるためであり、さらに長時間熱処理することにより、熱処理温度に近づけることができる。850℃での熱処理後の仮想温度が処理前とほぼ同じであるのは、この熱処理温度では構造緩和が起こらないためと推察される。

【0032】表1から明らかなように、本形態で示した処理により、Rayleigh散乱強度が低下することが分かる。

よる悪影響を排除できる。

【0028】

【発明の実施の形態】以下、実施の形態を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0029】【第1の実施の形態】VAD法で作製された円柱形の石英ガラス(脱水処理済)を、乾燥ガス雰囲気(N_2 :80%、 O_2 :20%)下、所定の温度及び時間で熱処理し、取り出して純水中に落下させ、急冷した。

10 このサンプルに、514nmのレーザー光(40mW)を照射し、Rayleigh散乱強度を測定した。表1に処理温度及び処理時間の異なる3種類の試料に対するRayleigh散乱強度を示す。

【0030】

【表1】

【0033】【第2の実施の形態】カーボンコートされた石英系光ファイバ(コア:石英ガラス、クラッド:フッ素ドーパ石英ガラス)1kmを、乾燥ヘリウム雰囲気下、種々の温度で100時間熱処理した後、100℃/hで室温まで冷却した。光ファイバからのラマン散乱を測定し、606 cm^{-1} に現れるピークの相対強度を求め、仮想温度を算出した。また、カットバック法で損失測定を行い、損失値を波長の4乗の逆数でプロットした。その傾きの値から散乱を記述する理論式、 $\alpha = B/\lambda^4$ の係数Bを求め、熱処理を施さなかったファイバの係数Bとの相対値を求めた。また、前述した熱処理温度における粘度を繊維伸長法によって決定した。これらの結果を表2に示す。また、比較のため、線引きを行う前のプリフォームについての結果も併せて示した。

【0034】

【表2】

熱処理温度 T (°C)	仮想温度 T _F (°C)	B	粘度 (dPa·s)
プリフォーム	1230	0.92	-
未処理	1410 (= T _{F0})	1.00	-
1200	1210	0.90	10 ^{11.9}
1100	1100	0.82	10 ^{12.7}
1050	1050	0.76	10 ^{13.1}
1000	1020	0.77	10 ^{13.4}
950	1110	0.82	10 ^{13.7}
900	1240	0.93	10 ^{13.9}
850	1400	1.03	10 ^{14.0}

プリフォームから線引きすることにより、仮想温度が上昇したことが確認できる。また、粘性が 10^{14} dPa·s となる温度以上の温度領域での熱処理により、仮想温度を低下させることができることが分かる。即ち、光ファイバを構成するガラスの粘度が 10^{14} dPa·s となる温度を T_c とおく時、T_c ≤ T < T_{F0} なる温度 T での熱処理により、光ファイバの仮想温度 T_F を、T_c ≤ T_F < T_{F0} なる値に変化できることが分かる。また、この熱処理条件ではフッ素の拡散による導波構造の変化は認められなかった。

[0035] このことは、本形態の処理を施すことによ

熱処理温度 T (°C)	仮想温度 T _F (°C)	B	粘度 (dPa·s)
未処理	1410 (= T _{F0})	1.00	-
1200	1230	0.91	10 ^{11.9}
1100	1190	0.86	10 ^{12.7}
1050	1220	0.89	10 ^{13.1}
1000	1310	0.95	10 ^{13.4}
950	1370	0.98	10 ^{13.7}
900	1390	1.00	10 ^{13.9}
850	1410	1.03	10 ^{14.0}

第2の実施の形態の場合と比べると、構造緩和を起させるための熱処理時間が短いので、1100℃以下の低温領域では仮想温度の低下幅が小さいことが分かる。また、1100℃以上の高温の熱処理では、仮想温度をほぼ熱処理温度にすることができると分かる。よって、高い温度、例えば T₁ で短時間熱処理し、それより低い温度、例えば T₂ (T_c ≤ T₂ < T₁ < T_{F0}) でさらに熱処理すること(熱処理工程の複数化)によって、全体の熱処理時間を短くすることが可能であることが分かる。

[0038]

[発明の効果] 以上説明したように、本発明によれば、まず、通常の母材の線引きにより中間光ファイバを作製し、該中間光ファイバを、その粘度が 10^{14} dPa·s

り、従来の石英系光ファイバの光損失を低減できることを示すものである。ここで、対象となる光ファイバは石英ガラス製に限られることはなく、多成分酸化物ガラスや高分子化合物等の非晶質固体による光ファイバにも適用が可能である。

[0036] [第3の実施の形態] 熱処理時間を5時間とした以外は第2の実施の形態の場合と同じ条件で処理した場合の結果を表3に示す。

[0037]

[表3]

以下となる温度以上でかつその仮想温度より低い温度領域で加熱することにより、仮想温度を低下させ、これによって密度揺らぎによるRayleigh散乱強度を小さくでき、低損失化することができる。

[図面の簡単な説明]

[図1] ガラス転移領域の説明図

[図2] 石英ガラスのラマンスペクトルの一例を示す図

[図3] ガラスの粘度の温度依存性を示す概念図

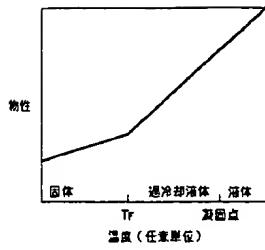
[図4] 本発明の光ファイバの作製法の概要を示す工程図

[図5] 熱処理時の治具の一例を示す図

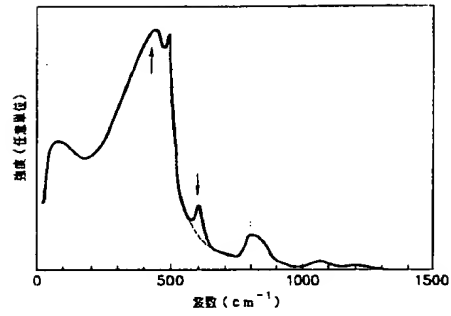
[符号の説明]

1…ベース、2…支柱、3…治具、4…中間光ファイバ。

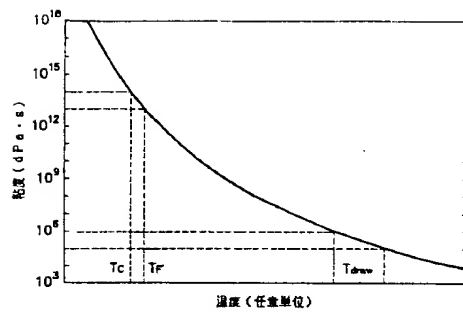
【図1】



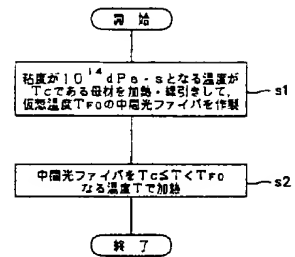
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

